

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09157801
 PUBLICATION DATE : 17-06-97

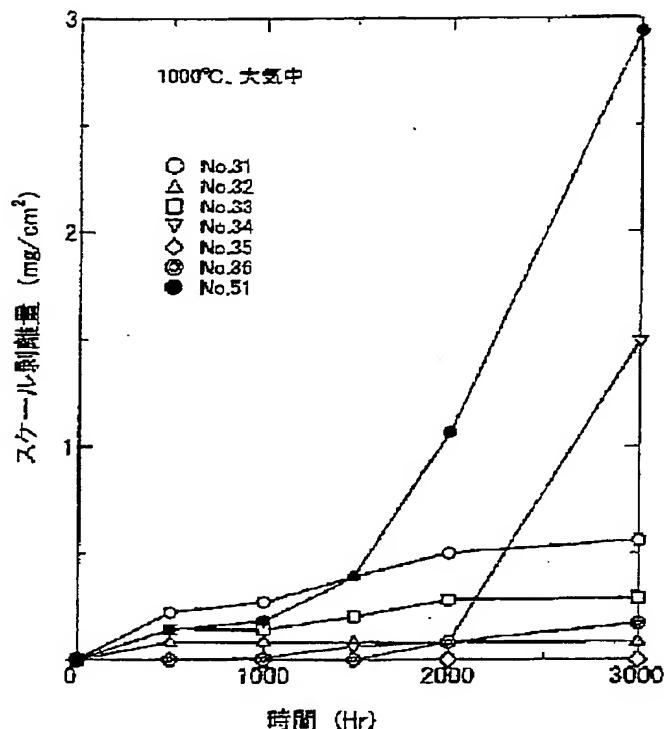
APPLICATION DATE : 03-10-96
 APPLICATION NUMBER : 08281682

APPLICANT : HITACHI METALS LTD;

INVENTOR : OONO TAKEHIRO;

INT.CL. : C22C 38/00 C22C 38/28 C22C 38/50
 H01M 8/02 H01M 8/12

TITLE : STEEL FOR SEPARATOR OF SOLID
 ELECTROLYTIC FUEL CELL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a steel for an inexpensive separator of solid electrolytic fuel cell in which an oxidized film having good electric conductivity at about 1000°C and furthermore having good oxidation resistance and small in a difference in thermal expansion from an electrolyte.

SOLUTION: This steel has a compsn. contg., by weight, $\leq 0.2\%$ C, 0.2 to 3.0% Si, 0.2 to 1.0% Mn, 15 to 30% Cr and one or \geq two kinds among $\leq 0.5\%$ Y, $\leq 0.2\%$ rare earth elements and $\leq 1\%$ Zr, and the balance Fe with inevitable impurities. If required, the steel may be incorporated with $\leq 2\%$ Ni, $\leq 1\%$ Al, $\leq 1\%$ Ti, one or \geq two kinds of Mo and W by $\leq 5\%$ Mo+1/2W and $\leq 2\%$ Nb individually or in combination in each range.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

BEST AVAILABLE COPY



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-157801

(43)公開日 平成9年(1997)6月17日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------------|------|--------|
| C 22 C 38/00 | 302 | C 22 C 38/00 | 302Z | |
| 38/28 | | 38/28 | | |
| 38/50 | | 38/50 | | |
| H 01 M 8/02 | | H 01 M 8/02 | B | |
| 8/12 | | 8/12 | | |

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全10頁)

(21)出願番号 特願平8-281682

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(22)出願日 平成8年(1996)10月3日

(72)発明者 大野 丈博

(31)優先権主張番号 特願平7-284619

島根県安来市安来町2107番地の2 日立金

(32)優先日 平7(1995)10月5日

属株式会社冶金研究所内

(33)優先権主張国 日本 (JP)

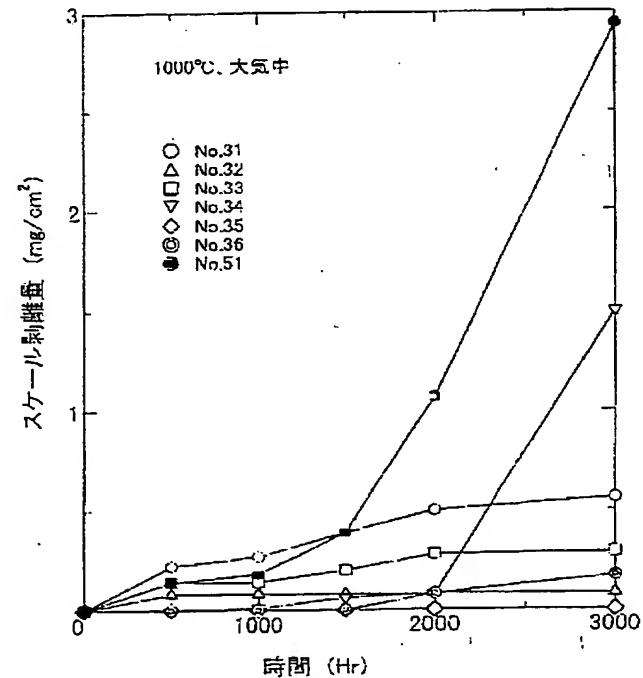
(74)代理人 介理士 大場 充

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セパレーター用鋼

(57)【要約】

【課題】 1000°C付近において良好な電気伝導性を有する酸化被膜を形成するとともに良好な耐酸化性を有し、かつ電解質との熱膨脹差が小さい安価な固体電解質型燃料電池セパレーター用鋼を提供する。

【解決手段】 重量%にてC 0.2%以下、Si 0.2~3.0%、Mn 0.2~1.0%、Cr 15~30%、およびY 0.5%以下、希土類元素 0.2%以下、Zr 1%以下の1種または2種以上を含み、残部Feおよび不可避的不純物からなる固体電解質型燃料電池セパレーター用鋼であり、必要に応じて、Ni 2%以下、Al 11%以下、Ti 1%以下、MoとWの1種または2種をMo+1/2Wで5%以下、Nb 2%以下の各範囲で単独ないし複合して含むことができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%にてC 0. 2%以下、Si O. 2~3. 0%、Mn O. 2~1. 0%、Cr 15~30%、およびY O. 5%以下、希土類元素0. 2%以下、Zr 1%以下の1種または2種以上を含み、残部Feおよび不可避的不純物からなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セバレーター用鋼。

【請求項2】 重量%にてC 0. 2%以下、Si O. 2~3. 0%、Mn O. 2~1. 0%、Cr 15~30%、Ni 2%以下、Al 1%以下、Ti 1%以下、MoとWの1種または2種をMo+1/2Wで5%以下、Nb 2%以下を含有し、Y O. 5%以下、希土類元素0. 2%以下、Zr 1%以下の1種または2種以上を含み、残部Feおよび不可避的不純物からなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セバレーター用鋼。

【請求項3】 重量%にてC 0. 2%以下、Si O. 2~3. 0%、Mn O. 2~1. 0%、Cr 15~30%、およびY O. 5%以下、希土類元素0. 2%以下、Zr 1%以下の1種または2種以上を含み、残部Feおよび不可避的不純物からなり、かつ1000°Cで100Hr加熱した後の1000°Cにおける酸化被膜の電気抵抗が50mΩ·cm²以下であり、さらに1100°Cで100Hr加熱後に表面酸化スケールの剥離が実質的に発生しないことを特徴とする固体電解質型燃料電池セバレーター用鋼。

【請求項4】 重量%にてC 0. 2%以下、Si O. 2~3. 0%、Mn O. 2~1. 0%、Cr 15~30%、Ni 2%以下、Al 1%以下、Ti 1%以下、MoとWの1種または2種をMo+1/2Wで5%以下、Nb 2%以下を含有し、Y O. 5%以下、希土類元素0. 2%以下、Zr 1%以下の1種または2種以上を含み、残部Feおよび不可避的不純物からなり、かつ1000°Cで100Hr加熱した後の1000°Cにおける酸化被膜の電気抵抗が100mΩ·cm²以下であり、さらに1100°Cで100Hr加熱後に表面酸化スケールの剥離が実質的に発生しないことを特徴とする固体電解質型燃料電池セバレーター用鋼。

【請求項5】 重量%にてC 0. 08%以下、Si O. 2~2. 0%、Mn O. 2~1. 0%、Cr 18~25%、Ni O. 9%以下、Al 0. 5%以下、Ti 0. 8%以下、MoとWの1種または2種をMo+1/2Wで3%以下、Zr 0. 05%~0. 8%を含有し、Y O. 01~0. 3%、希土類元素0. 01~0. 12%の1種または2種を含み、残部Feおよび不可避的不純物からなり、かつ1000°Cで100Hr加熱した後の1000°Cにおける酸化被膜の電気抵抗が50mΩ·cm²以下であり、さらに1100°Cで100Hr加熱後に表面酸化スケールの剥離が実質的に発生しないことを特徴とする固体電解質型燃料電池セバレーター用鋼。

【請求項6】 重量%にてC 0. 08%以下、Si O.

2~2. 0%、Mn O. 2~1. 0%、Cr 18~25%、Ni O. 9%以下、Al 0. 5%以下、希土類元素0. 01~0. 10%、Zr 0. 05~0. 50%、残部Feおよび不可避的不純物からなり、かつ1000°Cで100Hr加熱した後の1000°Cにおける酸化被膜の電気抵抗が50mΩ·cm²以下であり、さらに1100°Cで100Hr加熱後に表面酸化スケールの剥離が実質的に発生しないことを特徴とする固体電解質型燃料電池セバレーター用鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固体電解質型燃料電池のセバレーターに用いられる鋼に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、その発電効率が高いこと、SOx、NOx、CO2の発生量が少ないとこと、負荷の変動に対する応答性が良いこと、コンパクトであること等の優れた特徴を有するため、火力発電の代替としての大規模集中型、都市近郊分散配置型、および自家発電用等の巾広い発電システムへの適用が期待されている。燃料電池の種類には用いる電解質により、りん酸型、溶融炭酸塩型、固体電解質型、高分子固体電解質型に分類されるが、なかでも固体電解質型燃料電池は電解質として安定化ジルコニア等のセラミックスを用いて1000°C付近で運転されるもので、電極反応に触媒を用いる必要がないこと、高温による化石燃料の内部改質が可能で石炭ガス等の多様な燃料を用いることができること、高温排熱を利用しガスタービンあるいは蒸気タービン等と組み合わせていわゆるコンバインドサイクル発電とすることにより高効率の発電が可能となること、構成物が全て固体であるためコンパクトであること等の優れた特徴を有し、次世代の電力供給源として非常に有望視されている。

【0003】しかしながら固体電解質型燃料電池の実用化のためには多くの検討課題が残されている。特に高出力密度が可能な平板型燃料電池の場合、重要な構成要素としてセバレーターが挙げられる。セバレーターは電解質、燃料極、空気極の3層を支持し、ガス流路を形成するとともに電流を流す役目を有する。従ってセバレーターには、高温での電気伝導性、耐酸化性、さらに電解質との熱膨張差が小さいこと等の特性が要求される。このような要求特性を鑑み、従来は導電性セラミックスが多く用いられてきた。しかしセラミックスは加工性が悪くまた高価であることから、燃料電池の大型化、実用化の面から問題を残している。そのため安価で信頼性のある金属材料によるセバレーターの開発が要求されている。しかし通常の金属材料を1000°Cで使用すると、表面が酸化され酸化被膜を生じるが、セバレーター材として用いるためにはこの酸化被膜が安定で酸化が進行しないこととともに酸化被膜が電気伝導性を有するこ

とが必要である。

【0004】このような要求特性を満足させるために、特開平6-264193号には固体電解質型燃料電池用金属材料として、C O. 1%以下、S i O. 5~3. 0%、M n O. 0%以下、C r 15~30%、N i 20~60%、A l 2. 5~5. 5%、残部F eからなるオーステナイト系ステンレス鋼が提案されている。また、特開平7-166301号には固体電解質燃料電池のセパレーターとして、F e 6. 0~8. 2%およびC r 18~40%に前記単電池の空気極との間の接触抵抗を低減する添加元素(L a、Y、C eまたはA lをそれぞれ単独で含有させる)からなる合金を使用することが提案されている。さらに、特開平7-145454号には、固体電解質型燃料電池用金属材料としてC r 5~30%、C o 3~4. 5%、L a 1%以下、残部F eからなる材料が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記特開平6-264193号に開示された材料はA lとC rを相当量含むために表面酸化被膜はA l系酸化物を主体とし、これにC r系酸化物を含有したものである。しかしながら後述するようにA l系酸化物は、電気伝導率が低いために固体電解質セパレーター用としては必ずしも十分といえない面があり、またオーステナイト系ステンレス鋼は、電解質の安定化ジルコニアに比較して熱膨張係数が大きいため電池の起動、停止に伴う熱サイクルによる電解質の割れ等による電池の性能低下を起しやすく、長時間使用における安定性に問題がある。さらに高価なN iを多く含むために価格的にも高く、燃料電池の実用化のためには不十分と考えられる。

【0006】これに対して、特開平7-166301号および特開平7-145454号に開示された材料は、オーステナイト系ステンレス鋼に比較して熱膨張係数が低く、電解質の安定化ジルコニアの熱膨張係数に近いため長時間使用における安定性に有利であり、また電気伝導率も良好である。しかし、長時間使用後の耐酸化性が不十分であり、特に酸化層の増大に伴う剥離現象を助長し、電池内のガス流路となるセパレーターに設けた溝を狭めて、電池機能を低下させる問題がある。本発明の目的は、1000°C付近において良好な電気伝導性を有する酸化被膜を形成するとともに、長時間の使用においても良好な耐酸化性、特に耐剥離性を有し、かつ電解質との熱膨張差が小さい安価な固体電解質型燃料電池セパレーター用鋼を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は種々検討の結果、まず対象とする金属材料をフェライト系とした。この理由の第1は、電解質である安定化ジルコニアの常温から1000°Cまでの熱膨張係数が1.1~1.2×10マイナス6乘/°Cに対し、通常のオーステナイト系の金属

材料では1.6×10マイナス6乗以上であり、両者の熱膨張差が大きいため長時間使用中の安定性に問題があると考えたためである。第2の理由は一般にオーステナイト系は高価なNiを含むため高価であることに對し、フェライト系はFeをベースとしNiを含まないか、または含んでも少量であるため安価であることである。

【0008】次に本発明者は、形成される酸化被膜の電気伝導度について種々検討した。保護性を有する酸化被膜の代表としてはA lの酸化物とC rの酸化物が知られている。1000°C付近の高温になると一般にはA l₂O₃の方が保護作用が大きく有利であるが、A l₂O₃被膜形成材の電気抵抗を測定してみると非常に大きく、セパレーターとしては使用できないことがわかった。一方C r₂O₃被膜形成材の電気抵抗は、十分小さくセパレーターに使用可能であることがわかった。そこで本発明においては表面にC r系酸化物を主体とする酸化被膜を形成するフェライト系金属材料、すなわちF e-C r系を基本とした。

【0009】次に、長時間使用する場合に問題となる耐酸化性であるが、前述のように1000°C付近においては通常C r系酸化被膜の耐酸化性はA l系酸化被膜よりも劣る。またC r系酸化被膜を主体とする場合でもN iベースの合金(例えばJIS NC F 600に代表されるN i-C r合金)よりもF eベースの合金(例えばSUS 430のようなF e-C r合金)の方が耐酸化性は劣っている。従って上記方針に従ってF e-C r系を基本とすると耐酸化性を満足させることは非常に困難になる。本発明者はこれを解決するために種々検討した結果、F e-C r系にY、希土類元素、Z rの1種または2種以上の添加に加え、さらにS i、M nを一定量添加することにより、C r系の酸化被膜を主体としながら良好な耐酸化性、特に耐剥離性が得られ、長時間加熱後も被膜の形成状態が安定することを見出した。特にYおよび/または希土類元素にZ rを複合添加した場合に耐剥離性は最も向上する。また上記各元素の添加を行っても、形成される酸化被膜はC r系酸化被膜が主体なので電気抵抗もさほど大きくなることはない。

【0010】すなわち本発明の第1発明は、重量%にてC O. 2%以下、S i O. 2~3. 0%、M n O. 2~1. 0%、C r 15~30%、およびY O. 5%以下、希土類元素O. 2%以下、Z r 1%以下の1種または2種以上を含み、残部F eおよび不可避的不純物からなることを特徴とする固体電解質型燃料電池セパレーター用鋼である。また第2発明は、重量%にてC O. 2%以下、S i O. 2~3. 0%、M n O. 2~1. 0%、C r 15~30%、N i 2%以下、A l 1%以下、T i 1%以下、M oとWの1種または2種をM o+1/2Wで5%以下、N b 2%以下を含有し、Y O. 5%以下、希土類元素O. 2%以下、Z r 1%以下の1種または2種以上を含み、残部F eおよび不可避的不純物からなる

ことを特徴とする固体電解質型燃料電池セバレーター用鋼である。

【0011】さらに上記の第1発明または第2発明の組成からなる鋼の特性は、1000°Cで100Hr加熱した後の1000°Cにおける酸化被膜の電気抵抗が100mΩ·cm²以下であり、さらに1100°Cで100Hr加熱後に表面酸化スケールの剥離が実質的に発生しないことが望ましい。

【0012】また上記鋼のより好ましい組成と特性は、重量%にてC 0. 08%以下、Si 0. 2~2. 0%、Mn 0. 2~1. 0%、Cr 18~25%、Ni 0. 9%以下、Al 0. 5%以下、Ti 0. 8%以下、MoとWの1種または2種をMo+1/2Wで3%以下、Zr 0. 05%~0. 8%を含有し、Y 0. 01~0. 3%、希土類元素0. 01~0. 12%の1種または2種を含み、残部Feおよび不可避的不純物からなり、かつ1000°Cで100Hr加熱した後の1000°Cにおける酸化被膜の電気抵抗が50mΩ·cm²以下であり、さらに1100°Cで100Hr加熱後に表面酸化スケールの剥離が実質的に発生しないことを特徴とする固体電解質型燃料電池セバレーター用鋼、または重量%にてC 0. 08%以下、Si 0. 2~2. 0%、Mn 0. 2~1. 0%、Cr 18~25%、Ni 0. 9%以下、Al 0. 5%以下、希土類元素0. 01~0. 10%、Zr 0. 05~0. 50%、残部Feおよび不可避的不純物からなり、かつ1000°Cで100Hr加熱した後の1000°Cにおける酸化被膜の電気抵抗が50mΩ·cm²以下であり、さらに1100°Cで100Hr加熱後に表面酸化スケールの剥離が実質的に発生しないことを特徴とする固体電解質型燃料電池セバレーター用鋼である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明における成分限定理由について述べる。Cは、炭化物を形成して高温強度を増大させる作用を有するが、逆に加工性を劣化させまたCrと結び付くことにより耐酸化性に有効なCr量を減少させる。従って0. 2%以下に限定する。望ましくは、0. 08%以下である。Siは、セバレーターに設けた高温ガスの流路となる溝の内面に、Cr系酸化層を主体とする被膜の形成に関与し、長時間の使用においても形成した酸化被膜が必要以上に成長したり、また剥離現象を誘発させない効果を有する重要な元素である。Siの効果の一つには、おそらくCr₂O₃酸化被膜と母材の界面付近に薄いSiO₂被膜を形成して耐酸化性を向上させるものと考えられる。したがって、一旦形成させたCr系の酸化被膜は、長時間使用しても、酸化の進行が抑制されるため安定した状態で維持することができる。

【0014】また、上記SiO₂被膜は母材とCr₂O₃被膜の界面において母材、Cr₂O₃被膜、SiO₂被膜

が細かくからみ合った状態を形成しており、これによつて母材との密着性を高め、Cr₂O₃被膜の剥離を阻止する効果がある。上記効果を得るため、Siは最低0. 2%が必要であるが、過度の添加は加工性、韌性の低下を招くとともにSiO₂被膜が厚くなりすぎて被膜の電気伝導度が低下する問題が生じるので3. 0%以下とする。望ましいSiの範囲は0. 2~2. 0%であり、さらに望ましくは0. 3~1. 5%である。

【0015】Mnは、Fe、Crとともに、スピネル型酸化物を形成する。このスピネル型酸化物は、通常Cr₂O₃程の保護作用はないので、耐酸化性そのものに対しては不利に働く。しかしながら本発明鋼の場合、適量の添加は逆に耐剥離性に対して有利に働くことが見出された。この理由は、おそらくMnを含むスピネル型酸化物が母材とCr₂O₃被膜の中間の熱膨張係数を有するため、緩衝材として働き、Cr₂O₃被膜の密着性を高めるためと思われる。この効果を得るためにMnは最低0. 2%が必要であるが、過度に添加すると前述のようにMn含有のスピネル型酸化物自体の耐酸化性不足のため耐酸化性が悪くなる。従ってMnは1%以下に限定する。

【0016】Crは、本発明においてCr₂O₃被膜の生成により、耐酸化性および電気伝導性を維持するために重要な元素である。そのため最低限15%を必要とする。しかしながら過度の添加は耐酸化性向上にさほど効果がないばかりか加工性の劣化を招くので15~30%に限定する。望ましいCrの範囲は18~25%である。

【0017】Y、希土類元素、Zrは、少量添加により耐酸化性を大幅に改善する効果を有する。特に適量のSi、Mn添加と組み合わせた場合の耐酸化性向上効果が大きく、これは主に酸化被膜の密着性を改善することによると考えられる。本発明においてはCr系酸化被膜のみで耐酸化性を持たせているが、このCr系酸化被膜の密着性を向上させるためにY、希土類元素、Zrの単独または複合添加は不可欠である。しかしながら過度の添加は熱間加工性を劣化させるので、Yは0. 5%以下、希土類元素は0. 2%以下、Zrは1%以下に限定する。望ましくは、Y 0. 01~0. 3%、希土類元素0. 01~0. 12%、Zr 0. 05%~0. 8%である。さらに、Y 0. 01~0. 3%、希土類元素0. 01~0. 12%の1種または2種とZr 0. 05%~0. 8%を複合で添加すると、酸化皮膜の密着性がより向上し、長時間加熱後においても酸化被膜の剥離を防止できる。さらに望ましくは、希土類元素0. 01~0. 10%とZr 0. 05%~0. 50%の複合添加である。また、Zrは後述のTi、Nbと同様、Cと結びついて炭化物を形成し、C固定により加工性を向上させ、また強度向上にも寄与する。したがって、Zrを添加する場合には、Ti、Nbは無添加でもよい。

【0018】Ni、Al、Ti、Nb、Mo、Wの各元

素は、本発明鋼には必ずしも添加する必要はないが、以下に示す各元素の効果を有するため、必要に応じて規定範囲内で単独または複合して添加することができる。Niは、本発明鋼に少量添加することにより韌性の向上に効果がある。しかしNiはオーステナイト生成元素であり、過度の添加はフェライトーオーステナイトの2相組織となり、熱膨張係数の増加およびコストアップを招く。さらに過度のNiの添加は耐酸化性を悪くする。従ってNiは2%以下に限定する。望ましくは0.9%以下である。

【0019】A1は、通常脱酸剤として添加される。A1を多く添加するとAl₂O₃被膜が形成されるが、前述のようにAl₂O₃被膜は耐酸化性に対しては有効であるが、酸化被膜の電気抵抗を増大させる。従って、本発明の場合Al₂O₃被膜の形成を避けるためにA1は1%以下に限定する。望ましくは0.5%以下である。

| | | |
|----------|---------|----------|
| P≤0.04% | S≤0.03% | Cu≤0.30% |
| V≤0.5% | Ta≤0.5% | Mg≤0.02% |
| Ca≤0.02% | Co≤2% | |

【0022】ここで、従来の技術と比較する。上記特開平6-264193号に開示された材料は、前述のようにA1を含むために表面酸化被膜はA1系酸化物を主体とするため電気伝導度が十分でなく、さらにオーステナイト系の材料であるために熱膨張係数が大きいという問題を有する。また、特開平7-166301号および特開平7-145454号に開示された材料は、Fe-Cr系にLa等を含み電気伝導度は良好であるが、Si、Mnが添加されていないかあるいは制御されていないために長時間使用後の耐酸化性がまだ不十分である。さらに特開平7-145454号に開示された材料は3~20%のCoを含むが、本発明においてはCoの添加はNiと同様むしろ耐酸化性を悪くする。

【0023】本発明の鋼が対象とする固体電解質型燃料電池に用いるセパレーターは、良好な電気伝導性を評価する評価手段として、1000°Cで100Hr加熱した後の1000°Cにおける酸化被膜の電気抵抗が100mΩ·cm²以下、望ましくは50mΩ·cm²以下であることが重要である。また、長期使用後において、形成されたCr系酸化被膜の酸化が進行して、表面酸化スケールとなって剥離する現象の評価手段として、1100°Cで100Hr加熱後に表面酸化スケールの剥離が実質的に発生しないことが重要である。なお、「表面酸化スケールの剥離が実質的に発生しない」とは、スケールの自然剥離がないことを指し、外的衝撃が加わらない状態をいう。

【0024】

【実施例】

【0020】Tiは、Cと結び付いて炭化物を形成し、C固定により加工性を向上させる。また強度向上にも寄与する。しかしながら、1000°C付近においてはあまり保護性のないTiOまたはTiO₂を形成し耐酸化性を劣化させる。従ってTiは1%以下に限定する。望ましくは0.8%以下である。Nbは、Tiと同様Cと結び付いて炭化物を形成し、Cを固定することにより加工性を向上させるとともに高温強度も増大させる。しかしながら過度の添加は耐酸化性を劣化させるので2%以下に限定する。MoおよびWは、特に高温強度を増加させる作用を有するので、高温強度を重視する場合には添加してもよい。しかしながら、過度に添加すると耐酸化性、加工性を劣化させるので、Mo+1/2Wで5%以下に限定する。望ましくは3%以下である。

【0021】なお、以下の元素は下記の範囲内で本発明鋼に含まれても良い。

(実施例1) 表1に示す組成の鋼を真空誘導炉にて溶製し10kgのインゴットを作製後、1100°Cに加熱して30mm角の棒材に鍛伸した。なお表1において、比較鋼No.41はJIS NCF600として知られているオーステナイト系合金である。また比較鋼No.44は特開平6-264193号に記載のものである。これらの試料の製造工程において、本発明鋼中で比較的Cr量が高いNo.3、No.17鋼、さらにLa、Zr量が比較的高いNo.23合金は鍛造により若干疵が発生し、やや加工性が悪い傾向を示した。これらの素材から試験片を切り出し各種試験を行った。

【0025】まず、直径10mm、長さ20mmの円柱状試験片を用いて、大気中1000°Cで100Hrの加熱処理を行った後、表面に生成される酸化物の種類をX線回折により調べた。さらに表面酸化スケールの剥離量を測定した。また10mm×10mm×3mmの板状試料を用いて、大気中1000°Cで100Hr加熱を行って表面に酸化被膜を形成させた後、1000°Cにおける電気抵抗を測定した。なお電気抵抗は面積抵抗(mΩ·cm²)で表した。また1000°Cで100Hr加熱後に酸化スケールの剥離が見られなかった試料についてはさらに加速試験として1100°Cで100Hr加熱を行った後の酸化スケールの剥離量を調べた。さらにいくつかの試料については30°Cから1000°Cまでの熱膨張係数を測定した。これらの試験結果をまとめて表2に示す。

【0026】

【表1】

| No. | C | Si | Mn | Ni | Cr | Al | Ti | Nb | Mo | W | R _u | Y | 重合元素 | Zr | |
|-----|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|-----|----------------|------------------|---------|----|---|
| 1 | 0.05 | 0.39 | 0.51 | 0.25 | 19.24 | 0.14 | 0.60 | — | — | Bal | — | La:0.04 | — | — | |
| 2 | 0.02 | 0.40 | 0.55 | 0.23 | 22.03 | 0.13 | 0.51 | — | — | Bal | — | La:0.04 | — | — | |
| 3 | 0.03 | 0.38 | 0.55 | 0.25 | 25.75 | 0.16 | 0.54 | — | — | Bal | — | La:0.03 | — | — | |
| 4 | 0.02 | 0.40 | 0.50 | 0.23 | 21.50 | 0.29 | 0.01 | — | — | Bal | — | — | La:0.06 | — | |
| 5 | 0.02 | 0.40 | 0.51 | 0.25 | 21.20 | 0.08 | — | — | — | Bal | — | La:0.33 | 0.10 | — | |
| 6 | 0.03 | 0.41 | 0.28 | 1.85 | 22.15 | 0.05 | 0.65 | — | — | Bal | — | La:0.02 | — | — | |
| 7 | 0.02 | 0.45 | 0.43 | — | 21.95 | 0.16 | 0.13 | — | — | Bal | — | La:0.02, Cu:0.01 | — | — | |
| 8 | 0.001 | 0.33 | 0.50 | 0.25 | 21.23 | 0.21 | — | — | — | Bal | 0.20 | — | — | — | |
| 9 | 0.02 | 1.15 | 0.85 | 0.23 | 23.52 | 0.20 | 0.45 | — | — | Bal | — | Ca:0.04 | — | — | |
| 10 | 0.02 | 2.72 | 0.65 | 0.16 | 22.05 | 0.31 | 0.32 | — | — | Bal | 0.10 | La:0.02 | — | — | |
| 11 | 0.03 | 0.68 | 0.51 | 0.20 | 21.21 | 0.53 | 0.27 | — | — | Bal | 0.05 | La:0.01, Ce:0.02 | — | — | |
| 12 | 0.03 | 0.53 | 0.52 | 0.26 | 22.23 | 0.92 | 0.25 | — | — | Bal | — | Ca:0.03 | 0.30 | — | |
| 13 | 0.17 | 0.42 | 0.50 | 0.24 | 20.61 | 0.19 | 0.52 | 0.56 | — | Bal | — | La:0.04 | — | — | |
| 14 | 0.03 | 0.45 | 0.56 | 0.24 | 20.35 | 0.05 | 0.89 | — | — | Bal | — | Ca:0.03 | — | — | |
| 15 | 0.07 | 0.59 | 0.42 | 0.20 | 21.85 | — | 0.25 | 1.72 | — | Bal | — | La:0.03 | — | — | |
| 16 | 0.03 | 0.42 | 0.52 | — | 17.20 | — | — | — | — | Bal | — | La:0.12 | — | — | |
| 17 | 0.32 | 0.20 | 0.42 | 1.35 | 26.35 | — | 0.60 | — | — | Bal | — | La:0.02, Nb:0.01 | — | — | |
| 18 | 0.02 | 0.40 | 0.45 | 0.22 | 22.03 | 0.14 | 0.35 | — | — | Bal | 0.27 | La:0.02, Ce:0.02 | 0.05 | — | |
| 19 | 0.01 | 0.48 | 0.50 | 0.21 | 21.85 | 0.22 | — | 2.50 | — | Bal | 0.07 | — | 0.22 | — | |
| 20 | 0.02 | 0.47 | 0.51 | 0.25 | 22.16 | 0.21 | — | — | 3.22 | Bal | — | La:0.03 | 0.14 | — | |
| 21 | 0.02 | 0.41 | 0.01 | 0.24 | 19.85 | 0.26 | 0.21 | 1.54 | 2.54 | Bal | — | La:0.04 | — | — | |
| 22 | 0.04 | 0.48 | 0.52 | 0.26 | 18.97 | 0.14 | 0.18 | — | 3.48 | Bal | — | La:0.05 | — | — | |
| 23 | 0.05 | 0.55 | 0.35 | 0.07 | 20.21 | 0.03 | — | — | — | Bal | — | La:0.11 | 0.65 | — | |
| 24 | 0.04 | 1.82 | 0.42 | 0.36 | 8.89 | 0.34 | 0.18 | — | 0.50 | — | Bal | 0.02 | La:0.05 | — | — |
| 41 | 0.03 | 0.22 | 0.41 | Bal | 16.22 | 0.20 | 0.33 | — | — | Bal | — | — | — | — | |
| 42 | 0.06 | 0.49 | 0.62 | 0.20 | 19.75 | 2.51 | 1.22 | — | — | Bal | — | — | — | — | |
| 43 | 0.32 | 0.29 | 0.12 | 0.28 | 24.89 | 4.08 | — | — | — | Bal | — | — | — | — | |
| 44 | 0.33 | 1.02 | 2.53 | 23.50 | — | 3.50 | — | — | — | Bal | — | — | — | — | |
| 45 | 0.04 | 0.45 | 0.62 | 0.25 | 10.24 | 0.21 | 0.25 | — | — | Bal | — | — | — | — | |
| 46 | 0.04 | 0.45 | 0.41 | 0.21 | 22.06 | 0.10 | 0.21 | — | — | Bal | — | — | — | — | |
| 47 | 0.03 | 0.12 | 0.43 | 0.10 | 21.90 | 0.15 | 0.12 | — | — | Bal | — | La:0.03 | — | — | |
| 48 | 0.04 | 3.42 | 0.56 | 0.23 | 19.80 | 0.21 | 0.23 | — | — | Bal | — | La:0.02 | — | — | |
| 49 | 0.03 | 0.41 | 0.02 | 0.21 | 22.52 | 0.23 | 0.20 | — | — | Bal | — | La:0.02 | — | — | |
| 50 | 0.03 | 0.38 | 1.35 | 0.21 | 33.04 | 0.14 | 0.19 | — | — | Bal | — | La:0.02 | — | — | |

【表2】

| | No. | 熱膨脹係数 30~1000°C ($\times 10^{-5}$ / °C) | 1000°C × 100Hr加熱後 | | スケール 剥離量 (mg/cm ²) | 1100°C × 100Hr加熱後 | 1000°C × 100Hr加熱後 |
|------------------|-----|--|--|--------------------------------------|---|----------------------|----------------------|
| | | | 生成酸化物 | スケール 剥離量 (mg/cm ²) | 1000°Cにおける 電気抵抗 (mΩ·cm ²) | | |
| 本 発 明 鋼 | 1 | 13.0 | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 5 | 0.00 | 0.27 |
| | 2 | 13.0 | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 12 | 0.00 | 0.15 |
| | 3 | 13.0 | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 18 | 0.00 | 0.16 |
| | 4 | 12.7 | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ | 0.00 | 15 | 0.00 | 0.45 |
| | 5 | 13.0 | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ | 0.00 | 39 | 0.00 | 0.00 |
| | 6 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ | 0.00 | 13 | 0.00 | 0.55 |
| | 7 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 11 | 0.00 | 0.06 |
| | 8 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 42 | 0.00 | 0.11 |
| | 9 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 23 | 0.00 | 0.28 |
| | 10 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 51 | 0.00 | 0.38 |
| | 11 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 54 | 0.00 | 0.03 |
| | 12 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 62 | 0.00 | 0.00 |
| | 13 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 41 | 0.00 | 0.71 |
| | 14 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 23 | 0.00 | 0.63 |
| | 15 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 30 | 0.00 | 0.61 |
| | 16 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ | 0.00 | 22 | 0.00 | 0.78 |
| | 17 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 15 | 0.00 | 0.55 |
| | 18 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 33 | 0.00 | 0.01 |
| | 19 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ | 0.00 | 25 | 0.00 | 0.02 |
| | 20 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ | 0.00 | 31 | 0.00 | 0.00 |
| | 21 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 33 | 0.00 | 0.14 |
| | 22 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 45 | 0.00 | 0.57 |
| | 23 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ | 0.00 | 48 | 0.0 | 0.00 |
| | 24 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 56 | 0.00 | 0.15 |
| 比 較 鋼 | 41 | 15.7 | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ | 0.00 | 10 | 0.91 | — |
| | 42 | 14.2 | Al ₂ O ₃ , TiO ₂ | 0.00 | 380 | 0.00 | — |
| | 43 | 14.5 | Al ₂ O ₃ | 0.00 | 452 | 0.00 | — |
| | 44 | 17.3 | Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ | 0.00 | 153 | 0.00 | — |
| | 45 | 13.1 | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 5.50 | 55 | 7.78 | — |
| | 46 | 13.0 | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 29 | 1.92 | — |
| | 47 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 42 | 1.47 | — |
| | 48 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.00 | 109 | 0.00 | — |
| | 49 | — | Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ | 0.00 | 26 | 2.70 | — |
| | 50 | — | Cr ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄ , TiO ₂ | 0.53 | 53 | 1.80 | — |

【0028】表2より本発明鋼は大気中1000°C×100Hrの加熱により主にCr₂O₃被膜を形成しており、電気抵抗の値は十分小さい。一方、比較鋼No. 42、43、44はAl₂O₃を2%以上含むためAl₂O₃被膜を形成し、電気抵抗の値は本発明鋼の値よりもはるかに大きい。また比較鋼No. 48はSiが高く、表面からのX線回折では確認できなかったがおそらく厚いSiO₂被膜が形成されていると思われる、電気抵抗の値が高い。大気中1000°C×100Hrの加熱後の表面スケール剥離量を比較すると、本発明鋼はスケールの剥離は全く観察されなかったが、比較鋼No. 45はCr₂O₃量が少ないため剥離量が多く、長時間使用に耐えないことがわかる。また比較鋼No. 50もスケールの剥離が観察されたがこれはMnが高く、Mn₂FeO₄の量が多くなったためと思われる。

【0029】さらに加速試験として行った大気中110

0°C×100Hrの加熱後の表面スケール剥離量を比較すると、本発明鋼は1100°Cという高温での加熱でもスケールの剥離が観察されないが、比較鋼No. 41 (JIS NCF600)、45、46、47、49、50では、いずれも剥離が発生した。このうち、No. 45は前述のようにCr₂O₃量が低いこと、No. 46はY、希土類元素またはZrが無添加であること、No. 47はSi量が低いこと、No. 49はMn量が低いことによりスケールの密着性が不足したためと思われる。No. 50は前述のようにMnが高すぎたためと思われる。熱膨脹係数の値は本発明鋼No. 1~6が約13×10マイナス6乗/°Cであり、ジルコニアの値に近い。一方比較鋼No. 41、No. 44はオーステナイト系であるために熱膨脹係数の値が大きい。

【0030】(実施例2) 表3に示す組成の30mm角の棒材を、実施例1に示した方法と同様の方法で作製し

た。No. 31~36は本発明鋼、No. 51は比較鋼で、No. 41と同様、JIS NCF600として知られているオーステナイト系合金である。これらの素材から直径10mm、長さ20mmの円柱状試験片を切り出し、1000°Cで500時間加熱した後に試料を取り出し室温に冷却した後に、剥離したスケールの量を測定した。さらにその後、再び1000°Cに加熱し、所定の時間経過後に再度取り出し、測定するというサイクルを合計加熱時間が3000Hrになるまで繰り返した。図

| | No. | C | Si | Mn | Ni | Cr | Al | Ti | Mo | Fe | Y | 希土類元素 | Zr |
|------|-----|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|---------|---------|------|
| 本発明鋼 | 31 | 0.02 | 0.38 | 0.52 | 0.24 | 21.81 | 0.16 | 0.59 | — | Bal | — | La:0.03 | — |
| | 32 | 0.02 | 0.40 | 0.50 | 0.27 | 21.93 | 0.22 | — | Bal | 0.10 | — | — | — |
| | 33 | 0.02 | 0.40 | 0.50 | 0.23 | 21.74 | 0.18 | — | Bal | — | Ce:0.02 | — | — |
| | 34 | 0.02 | 0.40 | 0.50 | 0.37 | 21.96 | 0.18 | 0.21 | — | Bal | — | La:0.04 | — |
| | 35 | 0.02 | 0.36 | 0.48 | 0.26 | 21.99 | 0.14 | — | — | Bal | — | La:0.04 | 0.22 |
| | 36 | 0.02 | 0.30 | 0.48 | 0.24 | 22.08 | 0.19 | 0.20 | 1.95 | Bal | — | La:0.04 | — |
| 比較鋼 | 51 | 0.03 | 0.19 | 0.42 | Bal | 16.18 | 0.20 | 0.33 | — | 8.96 | — | — | — |

【0032】(実施例3) 実施例2と同様の試料を用い、1000°Cで100Hr加熱した後、常温、900°C、1000°Cで引張試験を行なって表4に示す機械的性質を評価した。比較鋼No. 51はオーステナイト系合金であるので、900°C、1000°Cで高い強度を有しているが、本発明鋼の中で比較するとMoを添加した

1に、経過時間毎の剥離したスケールの量(経過時間までの合計量)を示す。図1から、長時間保持後にはわずかにスケールの剥離が発生するが、本発明合金はいずれも比較合金より剥離量が小さく、また特にLaとZrを複合添加したNo. 35合金は、3000Hr経過後にも全く剥離を起していないことがわかる。

【0031】

【表3】

No. 36合金の強度が最も高く、次いでTiを添加したNo. 31合金とZrを添加したNo. 35の強度が高く、特に高温強度を重視する場合、Mo、Ti、Zrの添加が有効であることがわかる。

【0033】

【表4】

| 試験温度 (°C) | No. | 0.2%耐力 (Mpa) | 引張強さ (Mpa) | 伸び (%) | 絞り (%) |
|--------------|-----|-----------------|---------------|-----------|-----------|
| 常温 | 31 | 381.0 | 473.7 | 35.1 | 78.9 |
| | 32 | 280.5 | 402.9 | 38.9 | 66.8 |
| | 33 | 269.9 | 359.7 | 33.8 | 68.2 |
| | 34 | 294.3 | 398.0 | 38.8 | 73.1 |
| | 35 | 281.3 | 410.6 | 44.4 | 80.3 |
| | 36 | 357.4 | 475.6 | 36.7 | 80.5 |
| | 51 | 191.3 | 585.7 | 58.9 | 72.3 |
| 900 | 31 | 10.5 | 17.4 | 279.1 | 99.6 |
| | 32 | 10.4 | 15.8 | 165.0 | 95.6 |
| | 33 | 9.8 | 13.3 | 96.4 | 85.5 |
| | 34 | 10.4 | 16.0 | 213.1 | 99.0 |
| | 35 | 12.4 | 18.8 | 145.2 | 99.3 |
| | 36 | 20.9 | 26.4 | 187.9 | 99.1 |
| | 51 | 70.7 | 100.2 | 154.9 | 82.7 |
| 1000 | 31 | 6.6 | 11.3 | 136.3 | 98.4 |
| | 32 | 7.5 | 9.1 | 170.4 | 98.9 |
| | 33 | 5.3 | 8.6 | 135.4 | 95.4 |
| | 34 | 8.7 | 10.1 | 151.8 | 97.1 |
| | 35 | 5.7 | 10.6 | 179.0 | 99.4 |
| | 36 | 8.5 | 15.2 | 201.8 | 98.7 |
| | 51 | 38.9 | 63.1 | 178.3 | 91.9 |

【0034】(実施例4) 本発明鋼No. 2を1050°C×100Hr加熱し、その酸化被膜を観察した。SEMによる断面観察結果を図2に示す。Siを主体とする相が(図中B)表面のCr酸化物と母材との界面に認められ、耐酸化性向上に寄与していることを示している。

【0035】

【発明の効果】以上述べたように本発明鋼を固体電解質

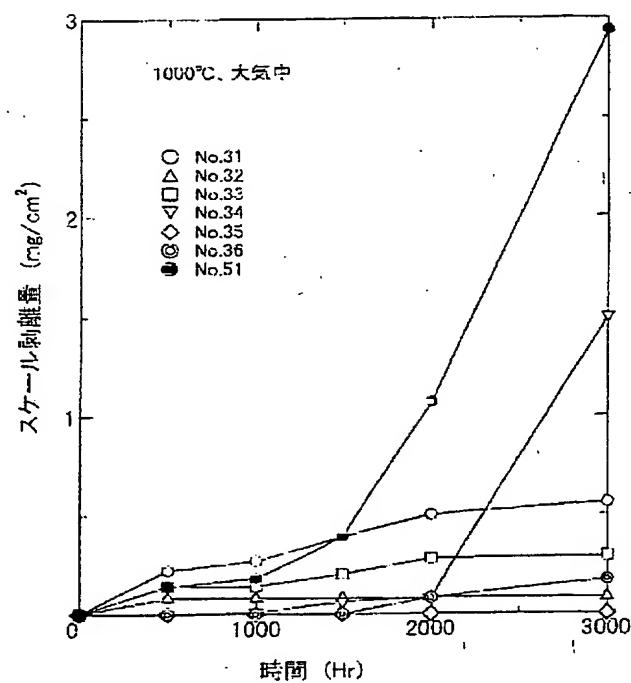
型燃料電池のセパレーターに用いることにより、100°C付近において良好な電気伝導性を有する酸化被膜を形成すると共に、長時間の使用においても良好な耐酸化性、特に耐剥離性を有し、かつ電解質との熱膨脹差が小さく、燃料電池の低コスト化および高性能化を図ることができ、燃料電池の実用化、大型化に大きく寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明鋼および比較鋼を大気中1000°Cで所定時間加熱した後に、剥離したスケールの量を示す図である。

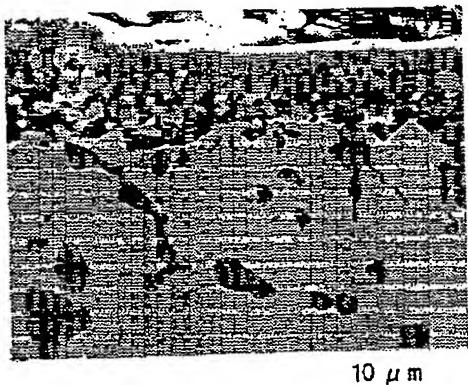
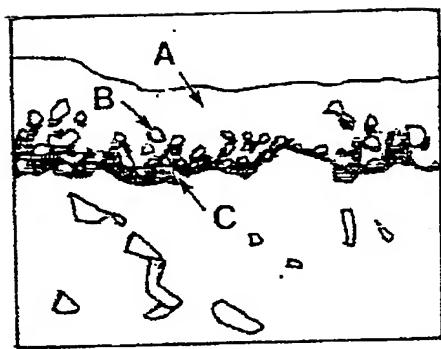
【図2】本発明鋼No.2を1050°C×100Hr加熱し、その酸化被膜部の断面状況を示す金属組織のSEM写真およびEDX分析によるX線写真である。

【図1】

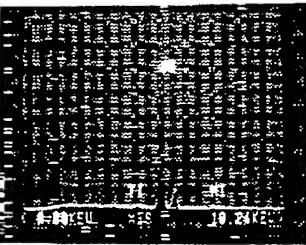


【図2】

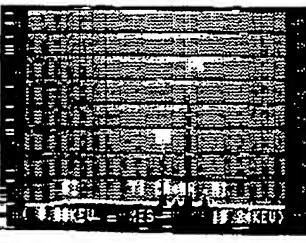
図面代用写真

10 μm 

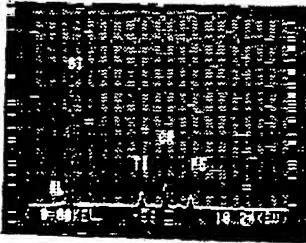
A



B



C



BEST AVAILABLE COPY